

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009326227 **Image available**

WPI Acc No: 1993-019690/199303

XRAM Acc No: C93-008902

XRPX Acc No: N93-015113

Toner for developing electrostatic images - contains surface treated hydrophobic titanium oxide particles which give toner stable charging characteristics under varying conditions

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: FUJITA R; OKADO K; TAKIGUCHI T; OKADA K

Number of Countries: 006 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 523654	A1	19930120	EP 92112065	A	19920715	199303 B
JP 5019528	A	19930129	JP 91199903	A	19910716	199309
JP 5034984	A	19930212	JP 91211340	A	19910730	199311
JP 5188633	A	19930730	JP 92189491	A	19920716	199335
JP 6011886	A	19940121	JP 92191415	A	19920626	199408
US 5604071	A	19970218	US 92913018	A	19920714	199713
			US 95393041	A	19950223	
EP 523654	B1	19970305	EP 92112065	A	19920715	199714
DE 69217755	E	19970410	DE 617755	A	19920715	199720
			EP 92112065	A	19920715	
JP 2675950	B2	19971112	JP 92189491	A	19920716	199750
JP 2805417	B2	19980930	JP 92191415	A	19920626	199844
JP 3044410	B2	20000522	JP 91199903	A	19910716	200029
JP 3168346	B2	20010521	JP 91211340	A	19910730	200130

Priority Applications (No Type Date): JP 92191415 A 19920626; JP 91199903 A 19910716; JP 91211340 A 19910730; JP 91213053 A 19910731

Cited Patents: DE 3711922; EP 237038; FR 2537987; US 4061503; US 4943506

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 523654 A1 E 33 G03G-009/097

Designated States (Regional): DE FR GB IT

JP 5019528 A 8 G03G-009/08

JP 5034984 A 10 G03G-009/097

JP 5188633 A 14 G03G-009/08

JP 6011886 A 11 G03G-009/08

US 5604071 A 19 G03G-009/08 Cont of application US 92913018

EP 523654 B1 E 38 G03G-009/097

Designated States (Regional): DE FR GB IT

DE 69217755 E G03G-009/097 Based on patent EP 523654

JP 2675950 B2 13 G03G-009/08 Previous Publ. patent JP 5188633

JP 2805417 B2 11 G03G-009/08 Previous Publ. patent JP 6011886

JP 3044410 B2 8 G03G-009/08 Previous Publ. patent JP 5019528

JP 3168346 B2 9 G03G-009/08 Previous Publ. patent JP 5034984

Abstract (Basic): EP 523654 A

A toner for developing electrostatic images contains (i) resin particles contg. colourant, and (ii) fine titanium oxide powder which has been made hydrophobic by treatment in an aq. medium. The powder has an average particle dia. of 0.001-0.2 microns and a hydrophobicity of 20-80%.

USE/ADVANTAGE - The toner is used in electrophotography, electrostatic recording and electrostatic printing. The toner has a stable triboelectric chargeability in varying temp. and humidity conditions, and gives fog-free sharp images. The toner has a superior running ability.

Dwg.1/2

Abstract (Equivalent): EP 523654 B

A toner for developing an electrostatic image, comprising colourant-containing resin particles and a fine titanium oxide powder having been made hydrophobic in an aqueous medium; the fine titanium oxide powder having a volume average particle diameter of from 0.001 micron m to 0.2 micron m and a hydrophobicity from 20% to 80%.

Dwg.0/2

Abstract (Equivalent): US 5604071 A

A toner for developing an electrostatic image, comprising colourant-contg. resin particles and a hydrophobic fine titanium oxide powder, the hydrophobic fine titanium oxide powder having an average particle dia. of from 0.001 μ m to 0.2 μ m, a hydrophobicity of from 20% to 80% and a light transmittance of not less than 40% to light with a wavelength of 400 nm when the hydrophobic fine titanium oxide powder is dispersed in an ethanol solvent in a concentration of 1% by wt., where the colourant-contg. resin particles contain a binder resin, a colourant and a negative charge control agent, and the hydrophobic fine titanium oxide powder having been obtd. by dispersing hydrophilic fine titanium oxide powder in an aqueous medium comprised mainly of water to provide prim. particles and then adding a coupling agent to the aqueous medium to make the dispersed particles hydrophobic in the aqueous medium and prevent coalescence.

Dwg.1/2

Title Terms: TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; IMAGE; CONTAIN; SURFACE; TREAT; HYDROPHOBIC; TITANIUM; OXIDE; PARTICLE; TONER; STABILISED; CHARGE; CHARACTERISTIC; VARY; CONDITION

Derwent Class: A89; E11; E32; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/097

International Patent Class (Additional): C09C-001/36; G03G-009/087;

G03G-009/09

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E05-E; E35-K01; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0037 0038 0231 0495 0502 0530 0537 1288 1306 1315 1384

1405 1428 1479 2150 2326 2332 2430 2437 2440 2482 2499 2504 2511 2541

2542 2556 2564 2588 2651 2726 2728 2729 2806 2808 3013 3034 3152 3181

3251

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 04- 05- 051 074 075 076 077 081 082 104 106 107 143 146 155
157 163 168 169 229 239 27& 344 368 38- 386 392 393 394 397 431 436
443 445 466 47& 472 475 477 479 50& 512 516 517 53& 532 533 535 575
59& 592 593 609 658 659 725 726

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
M903 M904 M910 Q348 R036 R01966-M

02 B414 B514 B711 B712 B713 B720 B741 B742 B743 B751 B831 C017 G010
G100 H401 H481 H713 H721 H722 H723 J011 J271 M210 M211 M212 M213
M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M250 M262 M272 M281 M282 M283 M313 M320 M321 M332 M342 M361 M391
M411 M510 M520 M530 M531 M540 M620 M782 M903 M904 Q348 R036
9303-B0401-M

03 H714 H721 J0 J011 J1 J171 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M281 M320 M416
M620 M630 M782 M903 M904 Q348 R036 9303-B0402-M

Derwent Registry Numbers: 1966-U

Specific Compound Numbers: R01966-M

Generic Compound Numbers: 9303-B0401-M; 9303-B0402-M

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-19528

(43) 公開日 平成5年(1993)1月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08		7144-2H	G 0 3 G 9/08	3 7 4
		7144-2H		3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-199903

(22) 出願日 平成3年(1991)7月16日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【構成】 チタンアルコキシドの低温酸化により合成されたチタン微粒子を含有するトナーにおいて、該チタン微粒子が粒径0.01~0.1 μ mであり、水系中での疎水化処理により疎水化度が20~80%であることを特徴とするトナー。

【効果】 長期にわたり安定した画像濃度、高画質の画像を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタンアルコキシドの低温酸化により合成された酸化チタン微粒子を含有するトナーにおいて、該酸化チタン微粒子が粒径0.01~0.1 μ mであり、水系中での疎水化処理により疎水化度が20~80%であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 酸化チタン微粒子が水系中でカップリング剤を加水分解しながら疎水化処理されたことを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項3】 酸化チタン微粒子が水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスで疎水化処理されたことを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項4】 酸化チタン微粒子が水系中で脂肪酸化合物を加水分解しながら疎水化処理されたことを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項5】 酸化チタン微粒子が水系中で疎水化処理した後、気相中でさらに表面処理されたことを特徴とする請求項1~4記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電像を現像するための乾式電子写真用トナー、とりわけ画質を著しく向上させたカラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 静電手段によって光導電材料の表面に像を形成し現像することは従来周知である。

【0003】 即ち米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像上にトナーと呼ばれる極く微細に粉碎された検電材料を付着させることによって静電潜像に相当するトナー像を形成する。

【0004】 次いで必要に応じて紙の如き画像支持体表面にトナーを転写した後、加熱、加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。またトナー画像を転写する工程を有する場合には、通常残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0005】 電気的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法は、例えば、米国特許第2,221,776号明細書に記載されている粉末雲法、同第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法、同第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、及び同第3,909,258号明細書に記載されている導電性磁性トナーを用いる方法などが知られている。

【0006】 これらの現像法に適用されるトナーとしては一般には熱可塑性樹脂に着色剤を混合分散後、微粉化したものが用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリス

チレン系樹脂が最も一般的であるが、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂等も用いられる。着色剤としてはカーボンブラックが最も広く使用され、また磁性トナーの場合は、酸化鉄系の黒色の磁性粉が多く用いられる。いわゆる二成分系現像剤を用いる方式の場合には、トナーは通常ガラスビーズ、鉄粉などのキャリア粒子と混合されて用いられる。

【0007】 紙などの最終複写画像形成部材上のトナー像は、熱、圧力等により支持体上に永久的に定着される。従来より、この定着工程は熱によるものが多く採用されている。

【0008】 またトナー画像を転写する工程を有する場合には、通常、感光体上の残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0009】 近年、複写機等においてモノカラー複写からフルカラー複写への展開が急速に進みつつあり、2色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化も大きくなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol.22, No.1 (1983) や「電子写真学会誌」Vol.25, No.1, P52 (1986) のごとく色再現性、階調再現性の報告もある。

【0010】 しかしテレビ、写真、カラー印刷物のように実物と直に対比されることがなく、また、実物よりも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとっては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

【0011】 フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

【0012】 その方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成させ、次いで現像、転写工程を経てトナーを支持体に保持させる。この工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーを重ね合わせた後、一回の定着によって最終のフルカラー画像を得る。

【0013】 一般に現像剤がトナーとキャリアとからなるいわゆる二成分系の現像方式の場合において現像剤は、キャリアとの摩擦によってトナーを所要の帯電量及び帯電極性に帯電せしめ、静電引力を利用して静電像を現像するものであり、従って良好な可視画像を得るためには、主としてキャリアとの関係によって定まるトナーの摩擦帯電性が良好であることが必要である。

【0014】 今日上記の様な問題に対してキャリアコア剤、キャリアコート剤の探索やコート量の最適化、或いはトナーに加える電荷制御剤、流動性付与剤の検討さらには母体となるバインダーの改良などいずれも現像剤を構成するあらゆる材料において優れた摩擦帯電性を達成すべく多くの研究がなされている。

3

【0015】例えば帯電性微粒子のごとき帯電補助剤をトナーに添加する技術として、特公昭52-32256号公報、特開昭56-64352号公報には、トナーと逆極性の樹脂微粉末を、また特開昭61-160760号公報にはフッ素含有化合物をそれぞれ現像剤に添加し、安定した摩擦帯電性を得るという技術が提案されており今日でも多くの帯電補助剤の開発が行なわれている。

【0016】さらに上記のごとき帯電補助剤を添加する手法としてはいろいろ工夫されている。例えばトナー粒子と帯電補助剤との静電気或いは、ファンデルワールス力等によりトナー粒子表面に付着せしめる手法が一般的であり、攪拌、混合機等が用いられる。しかしながら該手法においては均一に添加剤をトナー粒子表面に分散させることは容易ではなく、またトナー粒子に未付着で添加剤同志が凝集物となっていゆる遊離状態となった添加剤の存在を避けることは困難である。この傾向は、帯電補助剤の比電気抵抗が大きい程、粒径が細かい程顕著となってくる。この様な場合、現像剤としての性能に影響が出て来る。例えば、トナーの摩擦帯電量が不安定となり画像濃度が一定せず、またカブリの多い画像となる。

【0017】或いは連続コピー等を行うと帯電補助剤の含有量が変化し初期時の画像品質を保持することができない、などの欠点を有していた。

【0018】他の添加手法としては、トナーの製造時に結着樹脂や着色剤と共に、あらかじめ帯電補助剤を添加する手法がある。しかしながら、荷電制御剤の均一化が容易でないこと、また実質的に帯電性に寄与するのは、トナー粒子表面近傍のものであり、また粒子内部に存在する帯電補助剤や荷電制御剤は帯電性に寄与しないため、帯電補助剤の添加量や表面への分散量等のコントロールが容易ではない。またこの様な手法で得られたトナーにおいてもトナーの摩擦帯電量が不安定であり前述のごとく現像剤特性を満足するものを容易に得ることができないなど帯電補助剤を使用するだけでは十分満足な品質のものが得られていないのが実情である。

【0019】さらに近年、複写機の高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細かくなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。加えてトナーの帯電電量が大きいために、トナー同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じてくる。

【0020】また、カラートナーの場合は、磁性体や、カーボンブラック等の導電性物質を含まないので、帯電をリークする部分がなく一般に帯電電量が大きくなる傾

4

向にある。この傾向は、特に帯電性能の高いポリエステル系バインダーを使用したときにより顕著である。

【0021】また、特にカラートナーにおいては、下記に示すような特性が強く望まれている。

(1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げることはないように、トナー粒子の形が判別できないほどのほぼ完全溶融に近い状態となることが必要である。

(2) そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

(3) 構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

【0022】このような観点から多くの結着樹脂に関する検討がなされているが未だ上記の特性を全て満足するトナーは開発されていない。今日当該技術分野においてはポリエステル系の樹脂がカラー用結着樹脂として多く用いられているが、ポリエステル系樹脂からなるトナーは一般に温湿度の影響を受け易く、低温下での帯電量過大、高温下での帯電量不足といった問題が起り、広範な環境においても安定した帯電量を有するカラートナーの開発が急務とされている。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したカラートナーを提供することにある。

【0024】即ち本研究の目的は温湿度等の環境に左右されにくく、常に安定した摩擦帯電性を有するカラートナーを提供することにある。

【0025】本発明のさらなる目的は、カブリのない鮮明な画像特性を有し、且つ耐久安定性に優れたカラートナーを提供することにある。

【0026】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、カラートナーの画像特性について鋭意検討した結果、外添剤として、チタンアルコキシドの低温酸化により合成された親水性酸化チタン微粒子を、特に水系中で疎水化処理をし、粒径0.1~0.001 μ m、疎水化度20~80%にした酸化チタン微粒子が、帯電の安定化、流動性付与の点で極めて有効であることを見出し、本発明を完成した。

【0027】本発明において達成された課題は、一般に知られている流動向上剤としての疎水性シリカでは達成できなかったものである。

【0028】その理由としては、シリカ微粒子がそれ自身強いネガ帯電性であるのに対して、チタン微粒子はほぼ中性の帯電性であることに帰因する。従来より特開昭60-136755号等で疎水性酸化チタンを添加することが、提案されているが酸化チタン微粒子は本来表面活性がシリカに比べて小さく、疎水化は必ずしも十分に

5

行われていなかった。また、処理剤等を多量に使用したり、高粘性の処理剤等を使用した場合、疎水化度は確かに上がるものの、粒子同士の合一等が生じ、流動性付与能が低下するなど、帯電の安定化と流動性付与の両立は必ずしも達成されていなかった。そのため、上記例ではシリカとの併用が提案されている。

【0029】しかるに本発明は、チタンアルコキシドの低温酸化により合成された非常に小さな親水性酸化チタンを、水系中でチタン微粒子を機械的に一次粒径となるよう分散して表面処理するため、気相中で処理するより粒子同士の合一が生じにくく、また、処理による粒子間の帯電反発作用が働き、酸化チタン微粒子はほぼ一次粒子の状態で表面処理されることがわかった。

【0030】本発明をより一層効果的にするためには、さらに気相中で低粘性表面処理剤で粒子同士が合一しないよう表面処理をすることが有効である。これは、水系中の処理で残存する酸化チタンの官能基をカップリング剤で封止することが目的であったが、驚くべきことに、その反応性は、一旦水系中で処理されているために、非常に高いことが見出された。この理由としてはいまだ明確ではないがあらかじめ、水系中で有機処理してあるために、処理剤の疎水基の部位と酸化チタン微粒子の親油基の部位とのなじみが良好で、反応効率が高められるからであると推測される。

【0031】従って、本発明においては、低粘性から高粘性まで非常に広い範囲で処理剤が選択でき、帯電能、流動性付与能の点で非常に有効である。

【0032】本発明における酸化チタン微粒子は、流動性付与の点からその粒径は0.1~0.01 μ m好ましくは0.08~0.01 μ m疎水化度は保存安定性、チャージアップによる画像濃度低下防止の点から20~80%好ましくは30~70%がよい。粒径が0.1 μ mより大きいと、流動性不良によるトナー帯電が不均一となり、結果としてトナー飛散、カブリ等が生じてしまう。また0.01 μ mより小さいとトナー表面に埋め込まれ易くなり、トナー劣化が早く生じてしまい耐久性が逆に低下してしまう。この傾向は、本発明に用いられるシャープメルト性のカラートナーにおいてより顕著である。また、疎水化度は20%より小さいと長期放置による帯電量低下が大きく、ハード側での帯電促進の機構が必要となり、装置が複雑化し、また、疎水化度が80%を超えると酸化チタン微粒子自身の帯電コントロールが難しくなり、結果としてトナーがチャージアップしてしまう。

【0033】本発明における親水性の酸化チタン微粒子としては、チタンアルコキシドから600℃以下の低温酸化法によって合成される酸化チタンが特に粒度分布がシャープで球状性が高いので好適である。また、上述の酸化チタンは、残存有機成分として、0.05~2.5%存在することが望ましい。これは残存有機成分がある

6

ために、水系中での疎水化処理がより有効に行われるためである。残存有機成分を上述の範囲にするためには、出発原材料気相中での酸化温度等で調整することができる。

【0034】チタンアルコキシドとしては、具体的には、例えば、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラブトキシド、ジエトキシチタンオキシドなどが挙げられる。

10 【0035】本発明においては、水系中で酸化チタン表面を疎水化処理することに特徴があり、その際、チタン微粒子を一次粒子に分散させるために、機械的な力を加えているので、クロロシラン類や、ジシラザン類のようにガスを副生するような反応性に優れたカップリング剤を使用する必要もなく、さらにこれまで気相中では酸化チタン粒子同士が合一して使用できなかった、高粘性の処理剤も使用できるようになり、疎水化の効果は絶大である。

20 【0036】本発明に使用できる処理剤としては、カップリング剤、オイル、ワニス、有機化合物等何でもよい。

【0037】本発明に好ましく使用されるカップリング剤としてはシランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられ、特に好ましく用いられるのは、シランカップリング剤であり、一般式

$$RmSiYn$$

R: アルコキシ基

m: 1~3の整数

Y: アルキル基

30 ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基を含む炭化水素基

n: 1~3の整数

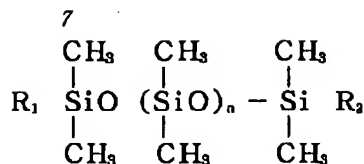
で表されるものであり、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げる事ができる。

【0038】その使用量は、チタン微粒子100重量部に対して、1~40重量部好ましくは3~30重量部である。

【0039】本発明に用いられる、シリコンオイルとしては、特に制約はないが一般式

【0040】

【化1】

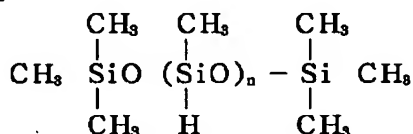


R₁, R₂ は CH₃ または OH

で表されるジメチルポリシロキサンタイプ、一般式

【0041】

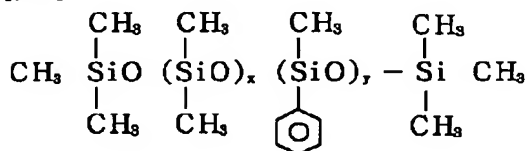
【化2】



で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサンタイプ、一般式

【0042】

【化3】



で表されるメチルフェニルポリシロキサンタイプ、などが使用できる。さらに必要に応じて、アルキル変性、アミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・ポリエーテル変性、カルボキシル変性、メルカプト変性、アルコール変性、フッ素変性等を行ってもよい。

【0043】上記シリコンオイルは、25℃における粘度が50～1000センチストークスのものが好ましい。50センチストークス未満では、揮発分が多く、処理効果が長続きしない。

【0044】また1000センチストークスを超えると、水系中で均一処理が難しくなり、処理効果が極端に悪化してしまう。

【0045】本発明に用いられるシリコンワニスも、25℃における粘度が50～1000センチストークスであれば何ら構わない。

【0046】本発明におけるシリコンオイル又はシリコンワニスの処理量は固型分比で、チタン100重量部に対して、1～40重量%、好ましくは、2～30重量%が良い。

【0047】本発明に用いられる有機化合物としては、アルコール類、脂肪酸類が挙げられ、特に好ましく用いられるので脂肪酸化合物であり、ステアリン酸化合物、オレイン酸化合物、パルミチン酸化合物などが使用できる。

【0048】本発明において水系中で処理したチタンを気相中で処理するのに用いられるシランカップリング剤は一般式

R_mSiY_n

R：アルコキシ基又は、塩素原子

m：1～3の整数

Y：アルキル基

10 ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基を含む

炭化水素基

n：3～1の整数

もので例えば代表的にはジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、アルリジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロルシラン、ジメチルビニルクロルシラン等を挙げる事ができる。

【0049】上記微粉体のシランカップリング剤処理は、微粉体を攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理することができる。シランカップリング剤は、微粉体100重量部に対し、1～20重量部さらに好ましくは3～10重量部使用するのが良い。

【0050】本発明に係るトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が好ましい。その際の負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体又は亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部添加するのが良い。

【0051】本発明に係るトナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～10重量%、好ましくは3～9重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2重量%以下では画像濃度が低く実用不可となり、10重量%を越えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短める。

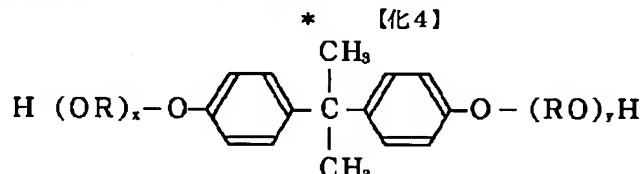
【0052】本発明に使用される着色剤としては、公知の染料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジンイエロー等広く使用することができる。その含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するよう結着樹脂100重量部に対

して12重量部以下であり、好ましくは0.5~9重量部である。

【0053】本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、或いは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）有機樹脂粒子等の帯電助剤等がある。

【0054】本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、或いは結着樹脂溶液中に着色剤等の材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、又は、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合トナー製造法等それぞれの方法が応用できる。

【0055】本発明のトナーに使用する結着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。



（式中Rはエチレン又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、且つx+yの平均値は2~10である。）で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など）とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより好ましい。

【0060】本発明のトナーを成分現像剤として使用する場合、キャリア表面への被覆樹脂としては電気絶縁性樹脂を用いるが、トナー材料、キャリア芯材材料により適宜選択される。本発明においては、キャリア芯材表面との接着性を向上するために、少なくともアクリル酸（又はそのエステル）単量体及びメタクリル酸（又はそのエステル）単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を含有することが必要である。特にトナー材料として、負帯電能の高いポリエステル樹脂粒子を用いた場合帯電を安定する目的でさらにスチレン系単量体との共重合体とすることが好ましく、スチレン系単量体の共重合重量比を5~70重量%とすることが好ましい。

【0061】また、使用できるキャリア芯材の被覆樹脂用モノマーとしては、スチレン系モノマーとしては例えばスチレンモノマー、クロロスチレンモノマー、α-メチルスチレンモノマー、スチレン-クロロスチレンモノ

*【0056】例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。また、いずれの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。

【0057】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合本発明の効果は絶大である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性に優れ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強く帯電が過大になりやすいが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

【0058】特に、次式

【0059】

【化4】

マーなどがあり、アクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステルモノマー（アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、アクリル酸ブチルモノマー、アクリル酸オクチルモノマー、アクリル酸フェニルモノマー、アクリル酸2エチルヘキシルモノマー）などがあり、メタクリル酸エステルモノマー（メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸エチルモノマー、メタクリル酸ブチルモノマー、メタクリル酸フェニルモノマー）などがある。

【0062】使用されるキャリア芯材（磁性粒子）としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物などが使用できる。又、その製造方法として特別な制約はない。好ましくは金属組成比が5~20:5~20:30~80（重量比）のフェライトキャリアを98重量%以上含有するものである。

【0063】以下に本発明の測定法について述べる。

【0064】（1）疎水化度測定

メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有するチタン微粉体の疎水化度を確かめる実験的試験である。

【0065】供試チタン微粉体0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビュレットからチタンの全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は酸化チタン微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化

11

度は終点に達した際のメタノールの百分率として表わされる。

【0066】(2) 酸化チタン微粒子の粒度測定方法 装 置

測定装置としてコールターカウンターN4型及び分散用超音波発生機として(株)トミー精工UD-200型を使用する。

方 法

微量の界面活性剤を加えた蒸留水30~50ml中に適量の試料を投入し、上記超音波発生機を用いて出力2~6で2~5分間程度分散させる。試料の分散した懸濁液をセルを移し、気泡が抜けるのを待って、あらかじめ測定温度を50℃に設定しておいた上記コールターカウンターにセットする。試料を定温にするため10~20分経過した後測定を開始し、体積平均粒度分布を求める。

【0067】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明するが「%」及び「部」は全て「重量%」及び「重量部」を示す。

【0068】酸化チタン微粒子の合成例1

チタンテトラプロポキシドを400℃の気相中で酸化反応させて、粒径0.02μm, BET155m²/gの球状の親水性酸化チタンを得た。上記酸化チタンを水系中で攪拌混合しながら、カップリング剤(n-C₈H₁₇Si(OCH₃)₃)をチタン微粒子に対して20%となるように粒子が合一しないよう添加混合し、乾燥、解砕して、疎水化度50%の酸化チタン微粒子Iを得た。 *

プロポキシ化ビスフェノールと
フマル酸を縮合して得られた
ポリエステル樹脂
フタロシアニン顔料
ジ-tert-ブチルサリチル酸の
クロム錯体

上記化合物をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸押出機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して本発明の粒度分布となるように2~10μmを選択し、着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0076】上記着色剤含有樹脂粒子100部に酸化チタン微粒子を0.5部添加して、シアントナーとした。

【0077】このシアントナー5部に対して、メチルメタクリレート75%, ブチルアクリレート25%からなる共重合体を重量平均粒径45μm, 35μm以下4.

12

*【0069】酸化チタン微粒子の合成例2

合成例1の球状の親水性酸化チタンを気相中で同じカップリング剤で処理し、解砕して、疎水化度60%の酸化チタン微粒子IIを得た。

【0070】酸化チタン微粒子の合成例3

合成例1において、カップリング剤のかわりに、25℃における粘度が500センチストークスのジメチルポリシロキサンを使用する以外は合成例1と同様にし、疎水化度60%の酸化チタン微粒子IIIを得た。

10 【0071】酸化チタン微粒子の合成例4

合成例1において、カップリング剤のかわりに、ステアリン酸ナトリウムを使用する以外は合成例1と同様にし、疎水化度50%の酸化チタン微粒子IVを得た。

【0072】酸化チタン微粒子の合成例5

酸化チタン微粒子Iをさらにトリメチルフロロシラン10%で気相中で処理し、疎水化度70%の酸化チタン微粒子Vを得た。

【0073】酸化チタン微粒子の合成例6

酸化チタン微粒子Iをさらに5000センチストークスのジメチルポリシロキサン25%で気相中で処理し、疎水化度85%の酸化チタン微粒子VIを得た。

【0074】酸化チタン微粒子の合成例7

チタンクロライドから合成した親水性酸化チタン微粒子、粒径0.4μm, BET12m²/gを合成例1と同様にして疎水化度40%の酸化チタン微粒子VIIを得た。

【0075】トナーの製造例

100部

4部

2部

2%, 35~40μm 9.5%, 34μm以上 0.2%の粒度分布を有するCu-Zn-Fe系フェライトキャリアに0.5%コーティングしたキャリアを総量100部になるように混合し、現像剤とした。

【0078】この現像剤を用いて、市販の普通紙カラー複写機(CLC500, キヤノン製)にて、現像コントラストを300Vに設定し23℃/65%下で画出しした結果を表1に示す。

【0079】

【表1】

表1 画像特性評価結果

	酸化チタン 微粒子	画像濃度	ハイライト 再現性	ベタ均質性	耐久特性	放置特性
実施例1	I	1.4~1.5	◎	○	◎	○
2	III	1.35~1.5	○	◎	◎	○
3	IV	1.5~1.6	○	◎	○	○
4	V	1.3~1.45	○	○	◎	◎
比較例1	II	1.4~1.5	△	△	○	○
2	VI	1.2~1.4	△	△	△×	○
3	VII	1.2~1.3	×	×	×	△
4	未処理	1.6~1.8	◎	○	△	△

【0080】

【発明の効果】 以上のように、本発明のカラートナーを

用いると、長期にわたって安定した画像濃度、高画質の画像を提供することができる。